

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-100701

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl.

B23B 27/14  
B23P 15/28  
C23C 16/30  
C23C 28/04

(21)Application number : 06-110811

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 25.05.1994

(72)Inventor : UCHINO KATSUYA  
NOMURA TOSHIO

(30)Priority

Priority number : 05128713  
05197240Priority date : 31.05.1993  
09.08.1993

Priority country : JP

JP

## (54) COATED CUTTING TOOL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance wear resistance of a coat itself and to increase separation resistance of the coat at the time of cutting by specifying a chlorine content of an inner layer when an innermost layer, which is in contact with a base metal, of a coating layer of a coated cutting tool is constituted of titanium nitride carbide.

CONSTITUTION: In a coated cutting tool suitable for high speed cutting, a coating layer consisting of an inner layer and an outer layer is formed on a surface of a base metal consisting of tungsten-carbide-group cemented carbide, titanium-nitride-carbide-group cermet, silicon-nitride-group ceramics, etc. In this case, the inner layer is constituted of either a single layer of titanium nitride carbide, which is in contact with the base metal, or two or more layers consisting of titanium nitride having a thickness of 0.1 to 2 $\mu$ m which is in contact with the base metal, and titanium nitride carbide existing right above the titanium nitride. Meanwhile, the outer layer is constituted of single or multiple layers of and one or more kinds of elements selected from aluminum oxide, zirconium oxide, hafnium oxide, etc. In this case, a chlorine content of the inner layer, as a mean value of the inner layer as a whole, set at 0.05 atomic percentage or under in order to increase separation resistance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3384110

[Date of registration]

27.12.2002

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 B 27/14	A	9326-3C		
B 2 3 P 15/28	A	7528-3C		
C 2 3 C 16/30				
28/04				

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願平6-110811	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月25日	(72) 発明者	内野 克哉 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-128713	(72) 発明者	野村 俊雄 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
(32) 優先日	平5(1993)5月31日	(74) 代理人	弁理士 内田 明 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平5-197240		
(32) 優先日	平5(1993)8月9日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 被覆切削工具とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高速切削加工に適した被覆切削工具とその製造方法の提供。

【構成】 炭化タングステン基超硬合金等よりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1～2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらにその上にチタンの炭化物等を被覆した多重層で構成されてなる被覆切削工具において、前記内層における塩素含有量が内層全体の平均で0.05原子%以下であるか、前記炭窒化チタンのX線回折における特定面のピーク強度の比が特定の範囲にある被覆切削工具及びその製造方法。

【効果】 被覆膜自体の耐摩耗性が高く、被覆膜と母材との接着が強固で切削時の耐剥離性に優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具において、前記内層における塩素含有量が内層全体の平均で0.05原子%以下であることを特徴とする被覆切削工具。

【請求項2】 前記内層の母材と接する炭窒化チタンにおける塩素含有量は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンにおける平均塩素含有量が0.05原子%以下であることを特徴とする請求項1記載の被覆切削工具。

【請求項3】 炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具において、前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおけるX線回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 140^\circ$ の間に回折ピークが現れる面のうち、(220)面との面間角度が $30^\circ \sim 60^\circ$ である面(hkl)の回折ピーク強度の合計 $I(hkl)$ と、(220)面のピーク強度 $I(220)$ との比率 $I(hkl)/I(220)$ の値が母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で $2.5 \leq I(hkl)/I(220) \leq 7.0$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で $2.5 \leq I(hkl)/I(220) \leq 15.0$ であることを特徴とする被覆切削工具。

【請求項4】 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X線回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 1$

40°の間に回折ピークが現れる面のうち、(220)面との面間角度が $30^\circ \sim 60^\circ$ である面(hkl)の回折ピーク強度の合計 $I(hkl)$ と、(220)面のピーク強度 $I(220)$ との比率 $I(hkl)/I(220)$ の値が母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で

$2.5 \leq I(hkl)/I(220) \leq 7.0$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で

$2.5 \leq I(hkl)/I(220) \leq 15.0$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の被覆切削工具。

【請求項5】 炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具において、前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンのX線回折における(311)面のピーク強度を $I(311)$ 、(220)面のピーク強度を $I(220)$ としたとき、 $I(311)/I(220)$ の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で

$0.5 \leq I(311)/I(220) \leq 1.5$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で

$0.5 \leq I(311)/I(220) \leq 6.0$ であることを特徴とする被覆切削工具。

【請求項6】 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X線回折における(311)面のピーク強度 $I(311)$ と(220)面のピーク強度 $I(220)$ との比率 $I(311)/I(220)$ の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で

$0.5 \leq I(311)/I(220) \leq 1.5$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で

$0.5 \leq I(311)/I(220) \leq 6.0$ であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の被覆切削工具。

【請求項7】 炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チ

タン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具において、前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンのX線回折における(111)面のピーク強度をI(111)、(220)面のピーク強度をI(220)としたとき、 $I(111)/I(220)$ の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で

$1.0 \leq I(111)/I(220) \leq 4.0$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で

$1.0 \leq I(111)/I(220) \leq 8.0$ であることを特徴とする被覆切削工具。

【請求項8】 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X線回折における(111)面のピーク強度I(111)と(220)面のピーク強度I(220)との比率 $I(111)/I(220)$ の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で

$1.0 \leq I(111)/I(220) \leq 4.0$ かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で

$1.0 \leq I(111)/I(220) \leq 8.0$ であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の被覆切削工具。

【請求項9】 炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具において、前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チ

タンの直上の炭窒化チタンのX線回折における(311)面のピーク強度をI(311)、(111)面のピーク強度をI(111)、(220)面のピーク強度をI(220)としたとき、 $\{I(111)+I(311)\}/I(220)$ の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で

$2.0 \leq \{I(111)+I(311)\}/I(220) \leq 5.5$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で

$2.0 \leq \{I(111)+I(311)\}/I(220) \leq 14.0$ であることを特徴とする被覆切削工具。

【請求項10】 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X線回折における(311)面のピーク強度I(311)、(111)面のピーク強度I(111)及び(220)面のピーク強度I(220)の関係式 $\{I(111)+I(311)\}/I(220)$ の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3μmまでの平均で

$2.0 \leq \{I(111)+I(311)\}/I(220) \leq 5.5$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20μmまでの平均で

$2.0 \leq \{I(111)+I(311)\}/I(220) \leq 14.0$ であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の被覆切削工具。

【請求項11】 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンの厚みが1~20μmであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の被覆切削工具。

【請求項12】 前記母材が炭化タングステン基超硬合金又は炭窒化チタン基サーメットであり、切り刃稜線部における被覆層と母材の界面最表面のη相の厚みが1μm以下であることを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載の被覆切削工具。

【請求項13】 前記内層及び外層の合計膜厚が2~100μmであることを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載の被覆切削工具。

【請求項14】 炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成

5  
されてなる被覆切削工具を製造する方法において、前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用い、窒素が26%以上の濃度の雰囲気下で行う化学蒸着法により、800~950℃の温度範囲で被覆することを特徴とする被覆切削工具の製造方法。

【請求項15】 炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具を製造する方法において、前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用いる化学蒸着法により、950~1050℃の温度範囲で被覆することを特徴とする被覆切削工具の製造方法。

【請求項16】 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用い、窒素が26%以上の濃度の雰囲気下で行う化学蒸着法により、800~950℃の温度範囲で被覆することを特徴とする請求項1ないし13のいずれかに記載の被覆切削工具の製造方法。

【請求項17】 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用いる化学蒸着法により、950~1050℃の温度範囲で被覆することを特徴とする請求項1ないし13のいずれかに記載の被覆切削工具の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超硬合金等の母材の表面に強靱かつ耐摩耗性に優れた被覆を形成した被覆切削工具及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 超硬合金、サーメット及びセラミックの表面に炭化チタン（T

6  
iC）等の被覆層を蒸着することにより切削工具の寿命を向上させることが行われており、一般に熱化学蒸着法（以下熱CVD法）、プラズマCVD法を用いて生成された被覆層等が広く普及している。しかし、これらの被覆切削工具を用いて加工を行った場合、特に高速切削加工のように高温での被覆層の耐摩耗性が必要な加工、あるいは小物部品加工のように加工数が多く被削材への食いつき回数が多い加工等で被覆層の耐摩耗性が不足したり、被覆層の損傷が発生することによる工具寿命の低下が発生していた。また熱CVD法による被覆膜では母材との密着性には優れたものの、母材の種類によっては、特に性能に寄与する切り刃稜線部において母材との界面に脆化層であるη相が厚く析出しやすく、切削中にこのη相とともに被覆層が脱落して摩耗の進行が発生することから、工具寿命のばらつきを引き起こし、被覆層が十分に寿命の向上に寄与しているとは言えない場合があった。

【0003】 これらの被覆切削工具において、その耐摩耗性や耐剥離性に影響を与える因子として被覆を形成する成分中の塩素含有量及び配向性がある。一般に、熱CVD法やプラズマCVD法による炭化チタンや窒化チタン（TiN）の被覆はチタン源として四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）、炭素源としてメタン（CH<sub>4</sub>）、窒素源として窒素ガス（N<sub>2</sub>）等を用いて行われる。従って、これらのガスを用いた被覆においては四塩化チタンに起因する塩素が被覆層中に取り込まれ、膜質の劣化をもたらす。これまでの膜中の塩素に関する報告としては、プラズマCVD法を利用し、低温側で被覆を行っている、“表面技術、vol.40、No.10、1989、p51~55”及び、表面技術、vol.40、No.4、1989、p33~36”等がある。この報告はプラズマCVDによる~700℃までの成膜によって膜中の塩素量のレベルを、1原子%程度まで低減することができ、これにより良好な膜質が得られるというものである。

【0004】 また、特開平4-13874号公報には、炭化チタン被覆層において基体表面から0.5μm未満の部分で塩素含有量が0.025~0.055原子%、0.5μm以上の部分で0.055~1.1原子%である2層とすることにより膜密着度に優れ、耐摩耗性に優れた炭化チタン膜が得られることが報告されている。しかし、該公報記載の方法では、原料ガスとして四塩化チタン及び炭素源としてメタンからの遊離炭素（C）とを利用しているため、四塩化チタンに由来する塩素（Cl）とメタンに由来する遊離炭素とが膜中に取り込まれ膜の特性に悪影響を与える。特に膜中でのCの析出は膜の耐摩耗性を低下させるので好ましくないが、0.055原子%以上の塩素が存在すると炭素の析出がなく耐摩耗性に優れた炭化チタン膜が得られるとしている。したがってこの方法では含有塩素量を、密着性を高めるため

に基体界面付近で0.025~0.055原子%とし、界面から離れた部分で0.055原子%以上という2層構造にする必要があった。しかもこの場合は、塩素の存在自体が耐摩耗性低下の原因となるため、得られる皮膜の耐摩耗性はなお十分とはいえないものであった。

【0005】従来、熱CVD法による被覆層を設けた被覆切削工具を用いて断続加工や部品加工を行った場合、母材と膜間の隔離及び、膜中での膜自体の損傷が生じ、これによる母材の露出あるいは欠損が発生する場合が多かったがこの膜自体の損傷の原因の一つとして被覆層の配向性が考えられる。通常、熱CVDによる炭化チタン等の被覆層は(220)面に強く配向していることが知られている(日本金属学会誌、第41巻、第6号、1977、P542~545等)が、(220)面は岩塩型構造をもつ炭化チタン等においては、このような加工における切り刃先温度である約600℃以下においては1次すべり面であり、この面方向に破壊が生じ易い。これに加え、母材との界面付近では被覆層中に母材と被覆層の熱膨張係数の差による引張残留応力が特に大きくかかっていることから、加工中に被削材や切り粉により膜表面に平行な方向に擦られることにより、膜に剪断応力がかかると母材との界面付近での膜中での破壊が非常に生じ易い状態にあると考えられる。

【0006】前記のη相による問題を解決するものとしてアセトニトリル( $\text{CH}_3\text{CN}$ )等の有機CN化合物を用いた熱CVD法による炭窒化チタン膜の形成方法が注目されている(特開昭50-117809、特開昭50-109828各号公報など)。この方法は、従来の熱CVD法に比べて、やや低い温度でのコーティングが可能であることから、一般に中温CVD法(MT-CVD法)と呼ばれている。従来の熱CVD法(高温CVD法; HT-CVD法と称する)では、チタン系皮膜の形成中に母材から皮膜へと元素(特に炭素)の移動が生じ、母材表面に変質層(η相と呼ばれる $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 等の複炭化物)が生成する。この様にHT-CVD法において元素が移動する原因としては、被覆温度が高い(通常1000℃~1050℃)ことがまず考えられる。特に炭素の移動については、温度が高いことに加えて、皮膜形成中に気相からの炭素の供給が不十分であるために、形成中の皮膜と母材表面との間に、炭素の濃度勾配が生じ、皮膜が母材から炭素を吸うという現象が生じていることなどが考えられている。これに対してMT-CVD法は、被覆温度がやや低く(800℃~900℃)、気相からのCやNの供給が十分であるために、切り刃稜線部の界面でさえもη相が生じないとされている。

【0007】ところが、本発明者らが炭窒化チタン(TiCN)膜で被覆した超硬合金部材について研究を進める間に、MT-CVD法による炭窒化チタン膜と超硬合金母材との密着性は、しばしば不安定になることが明ら

かとなった。これについて鋭意分析を進めた中から、その原因が、MT-CVD法による炭窒化チタン皮膜の形成中に、反応生成物として生じる塩素ガスによって、超硬合金母材表面の結合相であるコバルト(Co)が腐食(エッチング)されていることが判明した。またアセトニトリル等の有機CN化合物の熱分解は、母材表面の化学結合状態に影響を受け易く、しばしば遊離炭素の生成を生じる。このような遊離炭素の発生は皮膜と母材との密着性を低下させ、先に述べた界面変質層の発生と複合することで、MT-CVD法による被覆切削工具の性能を不安定にしているものであった。超硬合金を基体としその表面に炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタンを多層膜に被覆した被覆超硬合金において、基体に隣接する最内層を0.1~1.0μmの窒化チタンとした被覆超硬合金も開示されているが(特開昭61-170559号公報)、これはPVD法による被膜に関するものであり、膜中の塩素含有量や結晶の配向性については検討されていない。

【0008】本発明の目的は前記従来技術における問題点を解決し、従来の被覆切削工具に比較して耐摩耗性が高く、被覆膜と母材との接着が強固で切削時の耐剥離性に優れた被覆切削工具及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、母材と接する最内層が炭窒化チタン又は母材と接する窒化チタンとその直上の炭窒化チタンである被覆層を有する被覆切削工具における前記問題点を解決するため、種々検討を重ねた結果、被覆を形成する成分、特に母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する窒化チタンとその直上の炭窒化チタンの塩素含有量を所定量以下とするか、これらの炭窒化チタンの配向性を特定範囲内とすることにより、従来の被覆切削工具に比較し、切削における耐摩耗性を大きく向上させるとともに、膜自体の耐摩耗性の向上と、膜の破壊強度の向上が可能になり、工具の寿命を安定させかつ飛躍的に向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明の第1は、炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2μmの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具において、次の

(1) ないし (13) の構成を有する被覆切削工具である。

(1) 前記内層における塩素含有量が内層全体の平均で 0.05 原子% 以下であることを特徴とする被覆切削工具。

(2) 前記内層の母材と接する炭窒化チタンにおける塩素含有量又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンとその直上の炭窒化チタンにおける平均塩素含有量が 0.05 原子% 以下であることを特徴とする前記

(1) の被覆切削工具。

【0011】 (3) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおける X 線回折角  $2\theta = 20^\circ \sim 140^\circ$  の間に回折ピークが現れる面のうち、(220) 面との面間角度が  $30^\circ \sim 60^\circ$  である面 (h k l) の回折ピーク強度の合計 I (h k l) と、(220) 面のピーク強度 I (220) との比率 I (h k l) / I (220) の値が母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~3 μm までの平均で

$2.5 \leq I(h k l) / I(220) \leq 7.0$  であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~20 μm までの平均で

$2.5 \leq I(h k l) / I(220) \leq 15.0$  であることを特徴とする被覆切削工具。

(4) 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X 線回折角  $2\theta = 20^\circ \sim 140^\circ$  の間に回折ピークが現れる面のうち、(220) 面との面間角度が  $30^\circ \sim 60^\circ$  である面 (h k l) の回折ピーク強度の合計 I (h k l) と、(220) 面のピーク強度 I (220) との比率 I (h k l) / I (220) の値が母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~3 μm までの平均で

$2.5 \leq I(h k l) / I(220) \leq 7.0$  であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~20 μm までの平均で

$2.5 \leq I(h k l) / I(220) \leq 15.0$  であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) の被覆切削工具。

【0012】 (5) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンの直上の炭窒化チタンの X 線回折における (311) 面のピーク強度を I (311)、(220) 面のピーク強度を I (220) としたとき、I (311) / I (220) の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~3 μm までの平均で

$0.5 \leq I(311) / I(220) \leq 1.5$  であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~20 μm までの平均で

$0.5 \leq I(311) / I(220) \leq 6.0$  であるこ

とを特徴とする被覆切削工具。

(6) 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X 線回折における (311) 面のピーク強度 I (311) と (220) 面のピーク強度 I (220) との比率 I (311) / I (220) の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~3 μm までの平均で

$0.5 \leq I(311) / I(220) \leq 1.5$  であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~20 μm までの平均で

$0.5 \leq I(311) / I(220) \leq 6.0$  であることを特徴とする前記 (1) ないし (4) のいずれかの被覆切削工具。

【0013】 (7) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンの直上の炭窒化チタンの X 線回折における (111) 面のピーク強度を I (111)、(220) 面のピーク強度を I

(220) としたとき、I (111) / I (220) の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~3 μm までの平均で

$1.0 \leq I(111) / I(220) \leq 4.0$  であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~20 μm までの平均で

$1.0 \leq I(111) / I(220) \leq 8.0$  であることを特徴とする被覆切削工具。

(8) 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X 線回折における (111) 面のピーク強度 I (111) と (220) 面のピーク強度 I (220) との比率 I (111) / I (220) の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~3 μm までの平均で

$1.0 \leq I(111) / I(220) \leq 4.0$  かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~20 μm までの平均で

$1.0 \leq I(111) / I(220) \leq 8.0$  であることを特徴とする前記 (1) ないし (6) のいずれかの被覆切削工具。

【0014】 (9) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ 0.1~2 μm の窒化チタンの直上の炭窒化チタンの X 線回折における (311) 面のピーク強度を I (311)、(111) 面のピーク強度を I (111)、(220) 面のピーク強度を I (220) としたとき、{ I (111) + I (311) } / I (220) の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~3 μm までの平均で

$2.0 \leq \{ I(111) + I(311) \} / I(220) \leq 5.5$  であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から 0~20 μm までの平均で

2.  $0 \leq \{I(111) + I(311)\} / I(220) \leq 14.0$ であることを特徴とする被覆切削工具。

(10) 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2 $\mu$ mの窒化チタンの直上の炭窒化チタンにおいて、X線回折における(311)面のピーク強度 $I(311)$ 、(111)面のピーク強度 $I(111)$ 及び(220)面のピーク強度 $I(220)$ の関係式 $\{I(111) + I(311)\} / I(220)$ の値が、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3 $\mu$ mまでの平均で

2.  $0 \leq \{I(111) + I(311)\} / I(220) \leq 5.5$ であり、かつ母材表面あるいは窒化チタン表面から0~20 $\mu$ mまでの平均で

2.  $0 \leq \{I(111) + I(311)\} / I(220) \leq 14.0$ であることを特徴とする前記(1)ないし(8)のいずれかの被覆切削工具。

【0015】(11) 前記内層の母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2 $\mu$ mの窒化チタンの直上の炭窒化チタンの厚みが1~20 $\mu$ mであることを特徴とする前記(1)ないし(10)のいずれかの被覆切削工具。

(12) 前記母材が炭化タングステン基超硬合金又は炭窒化チタン基サーメットであり、切り刃稜線部における被覆層と母材の界面最表面の $\eta$ 相の厚みが1 $\mu$ m以下であることを特徴とする前記(1)ないし(11)のいずれかの被覆切削工具。

(13) 前記内層及び外層の合計膜厚が2~100 $\mu$ mであることを特徴とする前記(1)ないし(12)のいずれかの被覆切削工具。

【0016】本発明の第2は、炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメット、窒化珪素基セラミックス又は酸化アルミニウム基セラミックスよりなる母材の表面に内層及び外層よりなる被覆層を有し、該内層が母材と接する炭窒化チタンの単層もしくは母材と接する厚さ0.1~2 $\mu$ mの窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの二重層又はさらに前記単層もしくは二重層の炭窒化チタンの上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物から選ばれる一種以上を被覆された多重層で構成され、該外層が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されてなる被覆切削工具を製造する方法において、次の(14)ないし(17)の構成を有する被覆切削工具の製造方法である。

(14) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2 $\mu$ mの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用い、窒素が26%以上の濃度の雰囲気で行う化学蒸着法により、800~950℃の温度範囲で被覆することを特徴とする被

覆切削工具の製造方法。

(15) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2 $\mu$ mの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用いる化学蒸着法により、950~1050℃の温度範囲で被覆することを特徴とする被覆切削工具の製造方法。

(16) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2 $\mu$ mの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用い、窒素が26%以上の濃度の雰囲気で行う化学蒸着法により、800~950℃の温度範囲で被覆することを特徴とする前記(1)ないし(13)のいずれかの被覆切削工具の製造方法。

(17) 前記母材と接する炭窒化チタン又は母材と接する厚さ0.1~2 $\mu$ mの窒化チタンの直上の炭窒化チタンを被覆する方法として、チタン源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用いる化学蒸着法により、950~1050℃の温度範囲で被覆することを特徴とする前記(1)ないし(13)のいずれかの被覆切削工具の製造方法。

【0017】

【作用】本発明の被覆切削工具においては、被覆層中の塩素量を内層の平均で0.05原子%以下という極微量に抑えることにより、初めて工具寿命の飛躍的向上だけではなく、安定性の飛躍的向上が可能となった。これは一つには、このレベルまで被覆層中の塩素量を低減させることにより膜の硬度が飛躍的に向上し、膜自体の耐摩耗性が著しく向上すること、また、もう一つには、母材と膜の界面の密着度及び、内層と外層の間の密着度が著しく向上し、切削時にこれらの界面の剥離に起因する摩耗の進行が生じない為である。特に切削時の界面剥離については、母材と被覆層との界面の剥離の発生による母材の露出が顕著な工具寿命の低下やばらつきの原因につながることから、内層の中でも母材と直接接する炭窒化チタン中の塩素量の平均、あるいは母材と接する窒化チタンとその直上の炭窒化チタンとの塩素量の平均量を0.05原子%以下に抑えることが望ましい。なお、膜中塩素量の測定方法としてはAgClを標準試料として電子線プローブマイクロアナライザ(EPSMA)を用いて測定することができる。

【0018】従来、前記のように被覆膜中の塩素量レベルを1原子%程度に低減して良好膜質にする報告や、塩素含量の異なる2層構成の炭化チタン被覆とする報告はあったが、被覆層全体の塩素量を0.05原子%以下という低レベルにすることについては検討されていなかった。本発明は被覆層全体中の塩素を0.05原子%以下のレベルに低減することにより初めて飛躍的な耐摩耗性の向上と切削における母材と膜との界面における耐剥離



性の向上が可能となることを見出した結果に基づくものである。本発明ではこの範囲の低塩素が必須であり、これにより初めて、さらに高硬度で耐摩耗性に優れ、密着度に優れる被覆層が得られるようになったのである。

【0019】本発明の被覆切削工具は、内層において母材直上に炭窒化チタンを直接被覆する構造、あるいは窒化チタンを0.1~2 $\mu$ m被覆し、その上に炭窒化チタンを被覆する構造を有するが、これによる効果の一つとして成膜時の核生成の安定により塩素の悪影響を除去できることが挙げられる。炭窒化チタン及び窒化チタンは成膜時の核生成が母材の状態にあまり影響されず、非常に均一である。核生成が不均一であると、成膜反応時に四塩化チタンの還元により発生する塩素が母材と被覆層の界面に偏析して被覆層の耐剥離性の低下の原因となる。また、母材が超合金やサーメットである場合は母材表面付近の結合相（コバルトやニッケル等）が塩素により腐食され、これにより母材の表面付近での強度が低下し、工具寿命の低下の原因となる。ただし、母材と接する層として窒化チタンを被覆する構造の場合には、窒化チタンの厚みとしては0.1 $\mu$ m未満では窒化チタンの成膜が母材位置によらず十分に均一な状態にまでは至っておらず、このため、この上に被覆した炭窒化チタンが部分的に直接母材上に核生成する箇所が発生してしまい、窒化チタンと炭窒化チタンの核生成が母材上で混在した不均一状態になり、したがって塩素の悪影響を排除する効果が十分現れない結果となってしまう。また、逆に2 $\mu$ mを超えると切削時の耐摩耗性に対し悪影響を及ぼす。したがって、母材に接する膜としては、炭窒化チタンを直接被覆する構造あるいは母材直上に厚みが0.1~2 $\mu$ mである窒化チタンを被覆し、その上に炭窒化チタンを被覆する構造とすることが必要である。

【0020】母材直上に窒化チタン膜を形成させる場合、適切な条件を設定することにより膜粒度を非常に細かくすることができ、それに伴い、その上の炭窒化チタン膜の粒度も細くなる傾向にある。また、MT-CVD法により炭窒化チタン膜を形成させる場合、ガス条件を一定にしておく、母材合金炭素量の違いや焼結時の表面付近の脱炭量の違いなどにより表面付近の炭素量が異なる合金を母材として使用した場合に、界面付近に遊離炭素が析出する可能性もあるが、窒化チタン膜を介在させることにより、このような影響が緩和される。

【0021】また、本発明の被覆切削工具では、内層の母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン層あるいは母材と直接接する炭窒化チタン層の配向性を特定の範囲内に収めていることも特徴の一つである。前記のように熱CVD法による炭化チタン等の被覆は、1次滑り面である(220)面に配向する傾向があり、工具として加工時に膜の破壊が生じやすいという問題があった。本発明において、母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタンにおけるI(hk1)

k1)/I(220)の値は、X線回折角 $2\theta=20^\circ\sim140^\circ$ の間に回折ピークが現れる面のうち、(220)面との面間角度が $30^\circ\sim60^\circ$ である面(hk1)の回折ピーク強度の合計I(hk1)と、(220)面のピーク強度I(220)との比率をとったものである。(220)面との面間角度 $\phi$ は、炭窒化チタンが立方晶結晶構造であることから、次の式で表される。

【0022】

$$\text{【数1】 } \cos \phi = (2 \times h + 2 \times k) / \{ 2^{3/2} \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \}$$

【0023】すなわち、I(hk1)はI(hk1)=I(111)+I(200)+I(311)+I(422)+I(511)を意味する((222)面は(111)面と等価であるので除く)。1次滑り面である(220)面に対し傾いた面( $30^\circ\sim60^\circ$ )の配向性をX線強度比で、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3 $\mu$ mの平均、0~20 $\mu$ mの平均ともに $2.5 \leq I(hk1)/I(220)$ となるように制御することが必要であり、これにより切削中の剪断に対する強度が非常に強くなる。また、被覆層形成初期の段階で配向性が強すぎると、この場合も下地の表面における核生成に影響し、密着度の低下が発生するため、(hk1)面の配向性はX線強度比で、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3 $\mu$ mの厚みの位置での平均で $I(hk1)/I(220) \leq 7.0$ 、かつ0~20 $\mu$ mの厚みの位置での平均で $I(hk1)/I(220) \leq 15.0$ の範囲に制御する必要がある。本発明の切削工具においては、母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3 $\mu$ m及び0~20 $\mu$ mまでの範囲の母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタンにおける(hk1)面の配向性を前記範囲に制御することにより、下地との界面の密着度を向上させると同時に切削中の膜自体の損傷を抑えることが可能となった。さらに、前記効果は、母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタンの配向を以下に示すような範囲に制御することにより、より大きくなる。

【0024】本発明において、母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタンにおけるI(311)/I(220)の値はX線回折における(311)面と(220)のピークの強度比をとったものであるが、配向のない炭窒化チタン粉末におけるX線の強度比が $I(311)/I(220)=0.5$ であるから、本発明の範囲である0.5以上は、(220)よりも(311)面に配向していることを意味している。(311)面は1次滑り面に対し約 $32^\circ$ の角度を持つ面であり、この面の配向性をX線強度の比で母材表面あるいは窒化チタン表面から0~3 $\mu$ m及び0~20 $\mu$ mの平均ともに $0.5 \leq I(311)/I(220)$ に制御することが必要であり、これにより切

削中の剪断に対する強度が非常に強くなる。逆に、被覆層生成初期の段階で被覆層の配向性が強すぎると、この場合も下地表面における核生成に影響し、密着度の低下が発生するため、(311)面の配向性はX線強度比で $0 \sim 3 \mu\text{m}$ の平均で $I(311)/I(220) \leq 1.5$ 、かつ $0 \sim 20 \mu\text{m}$ の平均で $I(311)/I(220) \leq 6.0$ の範囲に制御する必要がある。本発明の切削工具においては、 $0 \sim 3 \mu\text{m}$ 、及び $0 \sim 20 \mu\text{m}$ までの炭窒化チタン層の(311)面の配向性を上記範囲に制御することにより、膜と母材の界面の密着度を向上させると同時に切削中の膜自体の損傷を抑えることが可能となった。

【0025】また本発明においては、X面回折における(111)面のピーク強度を $I(111)$ 、(220)面のピーク強度を $I(220)$ としたとき、母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタンにおいて、 $I(111)/I(220)$ の値が、 $0 \sim 3 \mu\text{m}$ までの平均  $1.0 \leq I(111)/I(220) \leq 4.0$  かつ  $0 \sim 20 \mu\text{m}$ までの平均  $1.0 \leq I(111)/I(220) \leq 8.0$ であることを特徴としている。 $0 \sim 3 \mu\text{m}$ 、及び $0 \sim 20 \mu\text{m}$ までの範囲の内層の母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタン層の(111)面の配向性を上記範囲に制御することにより、(311)面に配向している場合と同様に切削中の膜自体の損傷を抑えることが可能になる。

【0026】さらにこの効果は、母材表面あるいは窒化チタン表面から $0 \sim 3 \mu\text{m}$ までの平均で  $2.0 \leq \{I(111) + I(311)\}/I(220) \leq 5.5$  かつ、 $0 \sim 20 \mu\text{m}$ までの平均で  $2.0 \leq \{I(111) + I(311)\}/I(220) \leq 14.5$ の範囲、すなわち(220)面に対して傾いた面である(311)と(111)面に配向させることにより大きくなる。

【0027】ただし、膜厚が $20 \mu\text{m}$ を越え、 $6.0 < I(311)/I(220)$ 、 $8.0 < I(111)/I(220)$ または $14.0 < \{I(111) + I(311)\}/I(220)$ となると、今度は配向性が強すぎ、外層を被覆する際の核生成状態に影響を及ぼし、加工時の被覆層界面で剥離につながるため好ましくない。また、被覆層生成初期の段階で被覆層の配向性が強すぎると、この場合も下地上での炭窒化チタンの核生成に影響し、これらの界面での密着度の低下が発生するため、(311)面の配向性はX線強度比で $0 \sim 3 \mu\text{m}$ の平均  $I(311)/I(220) \leq 1.5$ 、 $I(111)/I(220) \leq 4.0$  又は  $\{I(111) + I(311)\}/I(220) \leq 5.5$ に制御する必要がある。

【0028】母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタン被覆層の膜厚の範囲は、 $1 \mu\text{m}$ より薄いと界面付近での膜中における破壊を防止する効果が小さくなり、 $20 \mu\text{m}$ を越えると上述のように配向性が強くなりすぎる影響がでるため $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい範囲である。

【0029】なお、 $I(hkl)/I(220)$ 等の各面の強度を求める方法としては、CrやV等の管球を用いた通常のX線回折法を用いる。ただし、超硬合金に被覆した炭窒化チタンの比較的薄い位置でのX線ピーク強度を求める際にはX線が母材中まで侵入するため炭化タングステン(WC)のピークが現れるが、炭化タングステンの(111)面のピークと炭窒化チタンの(311)面のピーク位置が重なっているため、これらの分離ができない(最もピーク分離しやすいVの管球を用いても分離できない)。このことから、炭化タングステンの粉末回折パターンを用い(母材の炭化タングステンには通常配向がない)、炭化タングステンの最強ピークである(101)面と(111)面のピーク比(ASTMカードから $I_{0wc}(101)/I_{0wc}(111) = 0.25$ )から $I_{wc}(111)$ を求め( $I_{wc}(111) = 0.25 \times I_{wc}(101)$ )、これを(311)の位置でのピーク強度から引くことにより $I(311)$ を求める。

【0030】なお、母材と接する層として窒化チタンを $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 被覆する効果として、先述の塩素の悪影響除去の効果以外に、窒化チタンの成膜時の核生成の安定化(核生成が母材の状態にあまり影響されず、非常に緻密かつ均一)による、その上の炭窒化チタンの配向性制御の効果が挙げられる。これにより、炭窒化チタンの配向性を、母材の種類、組成、表面状態等によらず安定に、本発明の範囲に制御することができる。ただし、厚みとしては、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満ではこの効果が十分現れず、配向性の制御が難しくなり、 $2 \mu\text{m}$ 以上では今度は切削時の耐摩耗性に対し、悪影響を及ぼす。従って、窒化チタンの厚みは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にする必要がある。

【0031】本発明の切削工具のように被覆層中の塩素含有量が $0.05$ 原子%以下である、及び/またはX線回折における母材と接する窒化チタン直上の炭窒化チタン、あるいは母材と接する炭窒化チタンのピーク強度の比が前記の範囲内に入り、下地への接着力が強く、耐摩耗性、耐剥離性に優れた炭窒化チタン被覆膜を形成させるために好ましい製造方法として、Ti源として四塩化チタン、炭窒素源として有機CN化合物を用いる化学蒸着法により、 $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ の温度範囲で炭窒化チタンの被覆層を形成する方法がある。この $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ という成膜形成温度範囲は、従来のメタンや窒素を炭窒素源とする熱CVD法とほぼ同じ程度の高温の温度範囲ではあるが、本発明の原料を用いてのこのような高い温度領域での検討は過去に報告はない。

【0032】950～1050℃という温度領域で従来の熱CVD法により被覆層を形成すると母材の種類によっては切り刃稜線部に $\eta$ 相が厚く析出し、切削加工中にこの $\eta$ 相ごと被覆相が脱落することにより工具寿命の低下が発生しやすかったのに対し、本発明では有機CN化合物を炭窒素源に用いることにより、この温度範囲での被覆においても切り刃稜線部の $\eta$ 相の厚みを1 $\mu$ m以下という極微量に制御することが可能となった。これは本発明の有利な特徴の一つである。さらに、このような温度範囲で有機CN化合物を用いて炭窒化チタンの被覆を行うことによって、耐摩耗性、被覆層中での耐破壊性、母材と被覆層の界面の密着度に非常に優れる炭窒化チタン被膜の生成が可能になった。従来、窒化チタンを厚めに被覆すると耐摩耗性が低下してしまうため、比較的低温側で窒化チタン(TiN)を耐摩耗性を悪影響を及ぼさない約2 $\mu$ mまでの膜厚範囲に薄く被覆し、 $\eta$ 相の析出を抑えようとしても、その上に熱CVD法を用いて炭窒化チタン(TiCN)等を被覆すると $\eta$ 相が析出してしまいう問題があった。これに対し、本発明に従い母材に接する窒化チタンの厚みを0.1～2 $\mu$ mの範囲内とし、その上に有機CN化合物を用いて従来より高温で炭窒化チタンを被覆することにより、窒化チタンの厚みが0.1～2 $\mu$ mという薄さであっても炭窒化チタン被覆形成もかわらず $\eta$ 相発生がかなりのレベルで抑えられることが判明した。

【0033】また本発明の方法のもう一つの特徴は、本発明の温度範囲で有機CN化合物を用いて炭窒化チタンの被覆を行なうことにより、耐摩耗性、被覆層中での耐破壊性に非常に優れる炭窒化チタンの生成を可能にした点である。有機CN化合物を用いた化学蒸着法は従来も行われていたが、比較的低温側で炭窒化チタンの被覆が可能であることから $\eta$ 相の析出を避けることが可能であるということがこの従来プロセスの特徴と考えられており、一般に800～900℃程度の低温側の温度で行なわれていた。しかしこのような温度範囲の被覆では被覆層中の塩素量が多く膜自体の硬度が低い、耐摩耗性の低い被覆層しか生成することができなかった。また、このような低温側での被覆では膜の耐剥離性の不足が生じていた。逆に、1050℃を越える高温側の温度で有機CN化合物を用いて被覆を行うと、通常の熱CVD法と同様に、切り刃稜線部における母材表面部の $\eta$ 相が厚く析出し、また配向性についても(220)面の配向性が強くなり、膜中の破壊や、 $\eta$ 相からの被覆相の脱落が発生し、工具寿命の低下につながるということが今回の検討で明らかになった。従って成膜の温度範囲としては本発明範囲の950～1050℃で良好な膜質が得られるのである。しかし、混合ガス中のN<sub>2</sub>量を26%以上とすることにより、800～950℃程度の低温でも、本発明の範囲の配向を有する、耐膜中破壊性、高密度の膜を得ることが可能となった。

【0034】上述の本発明方法によって被覆膜の密着強度(母材と内層の密着度及び内層と外層の密着度)及び切削加工における被覆層の耐破壊性を向上させることが可能となったことから、従来実用化されている被覆切削工具の被覆層の厚みがせいぜい10～15 $\mu$ m程度であるのに対し、本発明によればはるかに厚い100 $\mu$ mまでの厚膜が剥離や膜中での破壊が発生することなく使用できることが確認できた。但し、100 $\mu$ mを越えると送りの小さい加工等で被覆層中での破壊が生じることが多くなるので好ましくない。また、15 $\mu$ mを越える厚膜被覆層の場合は、被覆後に被覆層中の引張残留応力を低減させるような処理と組み合わせると、特に効果的である。この処理は被覆後、被覆層表面に機械的衝撃や熱的衝撃を与える等して、被覆層の膜厚方向のき裂をコーティング後の状態に比べ増加させることにより被覆層中の引張残留応力を緩和し、被覆層の耐破壊性を向上させるのに効果があり、特に軽切削の様に被覆層への負担が大きい加工では、効果が大きい。以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明する。

#### 【0035】

##### 【実施例】

(実施例1) ISO P10のCNMG120408の形状の炭化タングステン基超硬合金を母材として用い、この表面に表1のA1～H1、P1、Q1、R1に示す構造の被覆層を生成した。この時、内層の母材に接する窒化チタンの生成は950℃で、四塩化チタン：1%、窒素(N<sub>2</sub>)：50%、水素(H<sub>2</sub>)：49%の混合ガス気流中で行った。内層の炭窒化チタンの生成は表1に示す900～1100℃の各温度で行い、ガス条件はすべてH<sub>2</sub>：95%、四塩化チタン：4%、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)：1～3%、炉内圧力60 Torrの混合ガス気流中で行った。被覆層の厚みは保持時間を変化させることによって調整した。これらの発明品の膜中の塩素量、配向性及び切り刃稜線部における $\eta$ 相の析出厚みを表2に示す。なお、比較として本発明品A1と同じ膜構造で、内層の炭窒化チタンを、炭窒素源としてメタンと窒素(N<sub>2</sub>)を用いた従来の熱CVD法により1000℃で作製した比較品Iを表中に同時に示した。なお、膜中の塩素量は、AECIを標準試料としてEPM Aにより測定した。

【0036】これらのサンプルを用い、下に示す切削条件1、2で膜自体の耐摩耗性及び膜剥離を含む耐摩耗性、剥離損傷について評価を行った。その結果を表3に示す。これらの結果から、本発明品のA1～H1、P1、Q1、R1では比較品Iに比べ耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性の点で優れていることがわかる。なお、本発明品の中で、G1では膜中の残留塩素量が多く、耐摩耗性、耐剥離性がやや劣りぎみになっているが、耐膜中破壊性が比較品Iに比べると大きく向上しており、これは配向性が本発明の範囲にある効果である。

また、本発明品のH1では(311)の配向性が弱く、耐膜中破壊性が若干劣るが耐摩耗性は比較品Iに比べ大きく向上しており、膜中残留塩素量を本発明の範囲内に収めた効果が認められる。なお、H1では膜中の塩素量が少ないにもかかわらず被覆層の耐剥離性が若干劣るのはη層の厚みに起因するものと考えられる。また、P \*

#### 切削条件1

被削材：SCM415 (HB=210)

切削速度：300m/min

切り込み：1.5mm

切削油：水溶性

送り：0.35mm/rev

切削時間：30分

#### 切削条件2

被削材：SCM415 (HB=180)

切削速度：250m/min

切り込み：1.5mm

切削時間：1pass=10秒で300回繰り返し

切削油：水溶性

送り：0.3mm/rev

【0038】

【表1】

サン ブル	温 度 (°C)	膜構造と各層の膜厚(μm)		母材に接する TiN直上の TiCN膜厚 (μm)	被覆層 全体膜 厚 (μm)
		外 層	内 層		
A1	950	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiCN/TiN/母材 8.0 0.5	8.0	11.5
B1	950	TiN/TiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiBCN/TiC/TiCN/TiN/母材 0.5 3.0 1.0 2.0	1.0	9.5
C1	1000	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 2.0	/TiBCN/TiCN/TiN/母材 0.5 8.0 0.1	8.0	11.1
D1	1000	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0 3.0	/TiCN/TiC/TiCN/TiN/母材 1.0 3.0 3.0 0.5	3.0	12.5
E1	1050	TiN/ZrO <sub>2</sub> 0.5 1.0	/TiBCN/TiCN/TiN/母材 0.5 8.0 0.5	8.0	10.5
F1	1050	TiN/TiCN/HfO <sub>2</sub> 0.5 0.5 1.0	/TiN/TiC/TiCN/TiN/母材 0.5 4.0 5.0 0.5	5.0	12.0
G1	900	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiCN/TiN/母材 8.0 0.5	8.0	11.5
H1	1100	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiCN/TiN/母材 8.0 0.5	8.0	11.5
P1	1050	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 1.0	/TiCN/TiN/母材 2.0 0.1	2.0	3.6
Q1	950	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 1.0	/TiC/TiCN/TiN/母材 1.0 1.0 0.1	1.0	3.6
R1	1060	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 1.0	/TiCN/TiN/母材 2.0 0.1	2.0	3.6

【0039】

【表2】

21

22

サンプル	母材に接する TiN とその直上 のTiCNの塩素量 平均 (at%)	内層塩 素量 (at%)	母材に接するTiN 直上の TiCNの I(311)/I(220)		切り刃稜 線部々相 厚み ( $\mu\text{m}$ )	母材に接するTiN 直上の TiCNの I(111)/I(220)		母材に接するTiN 直上のTiCN の[I(311)+I(111)]/I(220)	
			0~3 $\mu\text{m}$	0~20 $\mu\text{m}$		0~3 $\mu\text{m}$	0~20 $\mu\text{m}$	0~3 $\mu\text{m}$	0~20 $\mu\text{m}$
A 1	0.04	0.04	1.5	2.5(〜8 $\mu\text{m}$ )	0	4.0	7.0	5.5	9.5
B 1	0.03	0.05	0.5	—	0	1.5	—	2.0	—
C 1	0.01	0.01	1.0	1.5(〜8 $\mu\text{m}$ )	0.5	3.7	8.0	4.7	9.5
D 1	0.01	0.03	1.0	—	0.5	2.5	—	3.5	—
E 1	0.01	0.015	0.6	1.0(〜8 $\mu\text{m}$ )	1.0	1.5	1.5	2.1	2.5
F 1	0.01	0.04	0.6	0.9(〜5 $\mu\text{m}$ )	1.0	4.0	2.0	4.6	2.9
G 1	0.15	0.15	1.5	5.5(〜8 $\mu\text{m}$ )	0	1.3	1.4	2.8	6.9
H 1	0.01	0.01	0.7	0.45 (〜8 $\mu\text{m}$ )	2.0	1.2	1.4	1.9	1.85
I	0.10	0.10	0.4	0.35 (〜8 $\mu\text{m}$ )	3.5	0.3	0.3	0.7	0.65
P 1	0.05	0.06	0.2	—	0.5	1.7	—	1.9	—
Q 1	0.05	0.07	1.6	—	0.5	0.3	—	1.8	—
R 1	0.05	0.06	0.2	—	0.5	1.0	—	1.8	—

【0040】

【表 3】

サン プル	切削条件 1	切削条件 2		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剝離の 有無	膜中破壊
A 1	0.192	0.169	なし	なし
B 1	0.181	0.179	なし	なし
C 1	0.170	0.170	なし	なし
D 1	0.175	0.171	なし	なし
E 1	0.184	0.169	なし	なし
F 1	0.186	0.165	なし	なし
G 1	0.211	0.225	あり (少)	なし
H 1	0.188	0.265	あり (多)	あり (やや多)
I	0.240	0.380	あり (多)	あり (多)
P 1	0.213	0.225	なし	なし
Q 1	0.220	0.222	なし	なし
R 1	0.216	0.226	なし	なし

【0041】(実施例 2) ISO P10 の CNMG120408 の形状の炭窒化チタン基サーメットを母材として用い、この表面に表 1 の A1, C1, E1, P1, Q1 と同じ構造の被覆層を生成し、サンプル A2, C2, E2, P2, Q2 を作製し、実施例 1 の条件 1、2 と同じ切削条件で評価を行った。その結果を表 4 に示す。比較として、表 1 の A1 と同じ膜構造の被膜を従来

の熱 CVD 法により 1000℃ でサーメット母材に被覆したサンプル I2 を評価した結果を同時に示す。なお、これらの膜の膜厚、塩素量、配向性は表 1、2 の結果と同じであったが、いずれのサンプルにも切り刃稜線部に  $\eta$  相は見られなかった (I2 のサンプルのみ、被覆層中にバインダーの Ni に起因すると思われる金属相の析出が若干見られた)。これらの結果から、比較品 I2 では

内層の塩素量及び母材に接する窒化チタンとその直上の炭窒化チタン中の塩素量が多いことから膜自身の耐摩耗性の不足及び膜の剥離が、また、炭窒化チタン層の配向性が本発明の範囲からはずれていることから被覆層中での膜の破壊が生じている。これに対し、本発明品のA \*

\* 2, C 2, E 2, P 2, Q 2では耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性ともに優れる結果となっていることがわかる。

【0042】

【表4】

サンプル	切削条件1	切削条件2		
	逃げ面平均摩耗量(mm)	逃げ面平均摩耗量(mm)	被覆層剥離の有無	膜中破壊
A 2	0.166	0.182	なし	なし
C 2	0.169	0.177	なし	なし
E 2	0.171	0.173	なし	なし
I 2	0.245	欠 け	あり(多)	あり(多)
P 2	0.198	0.188	なし	なし
Q 2	0.196	0.179	なし	なし

【0043】(実施例3) CNMG120408の形状の窒化珪素系セラミックスを母材として用い、この表面に表1のA1, C1, E1, P1, Q1と同じ構造の被覆層を生成し、サンプルA3, C3, E3, P3, Q3を作製し、下に示す切削条件3, 4で評価を行った。その結果を表5に示す。比較として、表1のA1と同じ膜構造の被膜を従来の熱CVD法により1000℃で窒化珪素系セラミック母材に被覆したサンプルI3を評価した結果を同時に示す。なお、これらの膜の塩素量、配向性は表1, 2の結果と同じであったが、いずれのサンプルにも切り刃後線部に、相は見られなかった。また、膜※30

20 ※厚についてはI3の内層の炭窒化チタンの厚みのみ6  $\mu$  mであったが、それ以外は表1の結果と同じであった。これらの結果から、比較品I3では内層の塩素量及び母材に接する窒化チタンとその直上の炭窒化チタン中の塩素量が多いことから膜自身の耐摩耗性の不足及び膜の剥離が、また、炭窒化チタンの配向性が本発明の範囲からはずれていることから被覆層中での膜の破壊が生じている。これに対し、本発明品のA3, C3, E3, P3, Q3では耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性ともに優れる結果となっていることがわかる。

【0044】

#### 切削条件3

被削材：FC25

切削速度：500m/min

切り込み：1.5mm

切削油：なし

送り：0.25mm/rev

切削時間：30分

#### 切削条件4

被削材：FC25

切削速度：400m/min

切り込み：1.5mm

切削時間：1pass=10秒で300回繰返し

切削油：なし

送り：0.3mm/rev

【0045】

【表5】

25

26

サン プル	切削条件3	切削条件4		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剥離の 有無	膜中破壊
A 3	0.253	0.265	なし	なし
C 3	0.271	0.258	なし	なし
E 3	0.236	0.247	なし	なし
I 3	0.400	剥離→欠け	あり(多)	あり(多)
P 3	0.272	0.260	なし	なし
Q 3	0.273	0.265	なし	なし

【0046】(実施例4) CNMG120408の形状の酸化アルミニウム基セラミックスを母材として用い、この表面に表1のA1, C1, E1, P1, Q1と同じ構造の被覆層を生成し、サンプルA4, C4, E4, P4, Q4を作製し、実施例3の切削条件3、4と同じ切削条件で評価を行った。その結果を表6に示す。比較として、表1のA1と同じ膜構造の被膜を従来の熱CVD法により1000℃で酸化アルミニウム基セラミック母材に被覆したサンプルI4を評価した結果を同時に示す。なお、これらの膜の塩素量、配向性は表1、2の結果と同じであったが、いずれのサンプルにも切り刃稜線部に $\eta$ 相は見られなかった。また、膜厚については14\*

\*の内層の炭窒化チタンの厚みのみ6 $\mu$ mであったが、それ以外は表1の結果と同じであった。これらの結果から、比較品I4では内層の塩素量及び母材に接する窒化チタンとその直上の炭窒化チタン中の塩素量がともに多いことから膜自身の耐摩耗性の不足からの先端落ち及び膜の剥離が、また、炭窒化チタン層の配向性が本発明の範囲からはずれていることから被覆層中での膜の破壊が生じている。これに対し、本発明品のA4, C4, E4, P4, Q4では耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性ともに優れる結果となっていることがわかる。

【0047】

【表6】

サン プル	切削条件3	切削条件4		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剥離の 有無	膜中破壊
A 4	0.155	0.160	なし	なし
C 4	0.165	0.155	なし	なし
E 4	0.148	0.152	なし	なし
I 4	先端落ち	欠け	あり(多)	あり(多)
P 4	0.166	0.157	なし	なし
Q 4	0.168	0.154	なし	なし

【0048】(実施例5) ISO P30 CNMG120408の形状の炭化タングステン基超硬合金を母材とし、その表面に実施例1と同じガス条件で1000℃において被覆を行うことにより表7に示すような厚膜の膜構造の本発明品のサンプルJ1～L1を作製した。また、被覆後サンプルJ1に鉄粉を用いたショットピーニング処理を施し、被覆層中の引張残留応力をゼロまで低減させたサンプルJ2も同時に作製した。また、比較のために膜厚が本発明の範囲を越えている比較品M、N、及び内層の炭窒化チタンをCとN<sub>2</sub>を炭窒素源とした従

来の熱CVD法で1000℃で本発明品と同じ厚みに被覆した比較品Oを表中に同時に示した。これらのサンプルの膜中の塩素量、母材に接する窒化チタン直上の炭窒化チタンの配向性及び切り刃稜線部における $\eta$ 相析出厚みを表8に示す。これらのサンプルを用い、下に示す切削条件5、6で加工を行った結果を表9に示す。この結果から比較サンプルMでは内層の炭窒化チタンの膜厚が厚く、配向性が本発明品の範囲を越えていることから被覆層中での剥離が発生し、摩耗が進行していることがわかる。また、比較サンプルNでは全体膜厚が本発明品の

範囲を越えていることから被覆層中での破壊が多くなっていることがわかる。また、従来の熱CVD法による比較サンプルOは全く使用に耐えないことがわかる。なお、本発明品のJ1とJ2との比較から、このような厚\*

\*膜の領域では被覆後に残留応力を除去する処理を行うことが耐剥離性、耐膜中破壊性の向上に効果があることがわかる。

【0049】

#### 切削条件5

被削材：SCM415 (HB=210)

切削速度：500m/min

切り込み：1.5mm

切削油：水溶性

送り：0.20mm/rev

切削時間：30分

#### 切削条件6

被削材：SCM415 (HB=180)

切削速度：600m/min

切り込み：1.5mm

切削時間：1pass=10秒で150回繰り返す

切削油：水溶性

送り：0.15mm/rev

【0050】

【表7】

サンプル	膜構造と各層の膜厚(μm)		母材に接するTIN直上のTICN膜厚(μm)	被覆層全体膜厚(μm)
	外層	内層		
J1	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0 25 50	/TiCN/TiN/母材 19 1.0	19.0	100
K1	TiN/TiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0 3.0 60	/TiBCN/TiC/TiCN/TiN/母材 0.5 10 20 0.5	20.0	99
L1	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 65.5	/TiBCN/TiCN/TiN/母材 0.5 10.0 2.0	10.0	98
M	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0 3.0	/TiCN/TiC/TiCN/TiN/母材 1.0 3.0 25 1.0	25.0	35
N	TiN/ZrO <sub>2</sub> 5.0 80.0	/TiBCN/TiCN/TiN/母材 1.0 20.0 0.5	20.0	106.5
O	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0 25 50	/TiCN/TiN/母材 10.0 0.5	20.0	90.5

M~Oは比較品

【0051】

【表8】

サンプル	母材に接するTINとその直上のTiCNの塩素量平均(at%)	内層塩素量(at%)	母材に接するTIN直上のTiCNの I(311)/I(220)		切り刃稜線部々相厚み(μm)	母材に接するTIN直上のTiCNの I(111)/I(220)		母材に接するTIN直上のTiCNの [I(311)+I(111)]/I(220)	
			0~3 μm	0~20 μm		0~3 μm	0~20 μm	0~3 μm	0~20 μm
J1	0.01	0.01	1.0	6.0(~19 μm)	1.0	1.5	1.8	2.5	7.8
K1	0.01	0.03	1.0	6.0(~20 μm)	1.0	1.6	1.8	2.6	7.8
L1	0.01	0.01	1.0	2.0(~10 μm)	1.0	1.6	1.9	2.6	3.9
M	0.01	0.03	1.0	7.0(~20 μm)	1.0	1.7	1.9	2.7	8.9
N	0.01	0.01	1.0	6.0(~20 μm)	1.0	1.7	1.9	2.7	7.9
O	0.10	0.10	0.6	0.3(~20 μm)	4.0	0.7	0.8	1.3	1.1

【0052】

【表9】



サンプル	切削条件5	切削条件6		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剝離の 有無	膜中破壊
J1	0.140	0.155	極少	極少
K1	0.150	0.163	極少	極少
L1	0.132	0.145	極少	極少
J2	0.142	0.143	なし	なし
M	0.155	0.278	あり(多)	極少
N	0.143	0.245	極少	あり(多)
O	2分で欠損	10pass欠損	非常に多い	非常に多い

【0053】(実施例6) ISO P10のCNMG120408の形状の炭化タングステン基超硬合金を母材として用い、この表面に表10のa1~h1、p1~r1に示す構造の被覆層を生成した。この時、第1層目の炭窒化チタンの生成は表10に示す900~1100℃の各温度で行い、ガス条件はすべてH<sub>2</sub>:95%、四塩化チタン:4%、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN):2%、炉内圧力60Torrの混合ガス気流中で行った。被覆層の厚みは保持時間を変化させることによって調整した。これらの発明品の膜中の塩素量、配向性及び切り刃稜線部におけるη相の析出厚みを表11に示す。なお、比較として本発明品a1と同じ膜構造で、第1層目の炭窒化チタンを、炭窒素源としてメタンとN<sub>2</sub>を用いた従来の熱CVD法により1000℃で作成した比較品iを表中に同時に示した。

【0054】これらのサンプルを用い、下に示す切削条\*

切削条件7

被削材:SCM415(HB=210)

切削速度:300m/min

切り込み:1.5mm

切削油:水溶性

切削条件8

被削材:SCM415(HB=180)

切削速度:250m/min

切り込み:1.5mm

切削時間:1pass=10秒で300回繰り返し

切削油:水溶性

【0056】

\*件7、8で膜自体の耐摩耗性及び膜剝離を含む耐摩耗性、剝離損傷について評価を行った。その結果を表12に示す。これらの結果から、本発明品のa1~h1、p1~r1では比較品iに比べ耐摩耗性、耐剝離性、耐膜中破壊性の点で優れていることがわかる。なお、本発明品の中で、g1では膜中の残留塩素量が多く、耐摩耗性、耐剝離性がやや劣りぎみになっているが、耐膜中破壊性が比較品iに比べると大きく向上しており、これは配向性が本発明の範囲にある効果である。また、本発明品のh1では(311)の配向性が弱く、耐膜中破壊性が若干劣るが耐摩耗性は比較品iに比べ大きく向上しており、膜中残留塩素量を本発明の範囲内に収めた効果が認められる。なお、h1では膜中の塩素量が少ないにもかかわらず被覆層の耐剝離性が若干劣るのはη層の厚みに起因するものと考えられる。

【0055】

送り:0.35mm/rev

切削時間:30分

送り:0.3mm/rev

【表10】

サンプル	温度 (°C)	膜構造と各層の膜厚 (μm)		母材と接する TiCN膜厚 み (μm)	被覆層 全膜厚 (μm)
		外層	内層		
a 1	950	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiCN/母材 8.0	8.0	11.0
b 1	950	TiN/TiC /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiCN/TiC/TiCN/母材 0.5 3.0 1.0	1.0	7.5
c 1	1000	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 2.0	/TiCN/TiCN/母材 0.5 8.0	8.0	11.0
d 1	1000	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0 3.0	/TiCN/TiC/TiCN/母材 1.0 3.0 3.0	3.0	12.0
e 1	1050	TiN/ZrO <sub>2</sub> 0.5 1.0	/TiCN/TiCN/母材 0.5 8.0	8.0	10.0
f 1	1050	TiN/TiCN/HfO <sub>2</sub> 0.5 0.5 1.0	/TiN/TiC/TiCN/母材 0.5 4.0 5.0	5.0	11.5
g 1	900	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiCN/母材 8.0	8.0	11.0
h 1	1100	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 0.5 2.0	/TiCN/母材 8.0	8.0	11.0
p 1	1050	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 1.0	/TiCN/母材 2.0	2.0	3.5
q 1	950	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 1.0	/TiC/TiCN/母材 1.0 1.0	1.0	3.5
r 1	1050	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 1.0	/TiCN/母材 2.0	2.0	3.5

【0057】

【表 11】

サンプル	母材に接する TiCNの塩素量 平均 (at%)	内層塩 素量 (at%)	母材に接するTiCNの I(311)/I(220)		切り刃 線部分の相 厚み (μm)	母材に接するTiCNの I(111)/I(220)		母材に接するTiCNの [I(311)+I(111)]/I(220)	
			0~3 μm	0~20 μm		0~3 μm	0~20 μm	0~3 μm	0~20 μm
a 1	0.04	0.04	1.5	2.5 (~8 μm)	0	3.0	7.0	4.5	9.5
b 1	0.03	0.05	0.5	—	0	1.5	—	2.0	—
c 1	0.01	0.01	1.0	1.5 (~8 μm)	0.5	3.3	8.0	4.3	9.5
d 1	0.01	0.03	1.0	—	0.5	2.0	—	3.0	—
e 1	0.01	0.015	0.6	1.0 (~8 μm)	1.0	1.4	1.5	2.0	2.5
f 1	0.01	0.04	0.6	0.9 (~5 μm)	1.0	3.5	2.0	4.1	2.9
g 1	0.15	0.15	1.5	5.5 (~8 μm)	0	1.0	1.4	2.5	6.9
h 1	0.01	0.01	0.7	0.45 (~8 μm)	2.0	1.2	1.4	1.9	1.85
i	0.10	0.10	0.4	0.35 (~8 μm)	3.5	0.3	0.3	0.7	0.65
p 1	0.05	0.06	0.2	—	0.5	1.7	—	1.9	—
q 1	0.05	0.07	1.5	—	0.5	0.3	—	1.8	—
r 1	0.05	0.06	0.2	—	0.5	1.0	—	1.8	—

【0058】

【表12】

サン プル	切削条件7	切削条件8		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剝離の 有無	膜中破壊
a1	0.19	0.175	なし	なし
b1	0.18	0.18	なし	なし
c1	0.174	0.168	なし	なし
d1	0.175	0.17	なし	なし
e1	0.18	0.172	なし	なし
f1	0.183	0.172	なし	なし
g1	0.210	0.230	あり(少)	なし
h1	0.185	0.270	あり(多)	あり(やや多)
i	0.225	0.350	あり(多)	あり(多)
p1	0.210	0.230	なし	なし
q1	0.215	0.225	なし	なし
r1	0.213	0.228	なし	なし

【0059】(実施例7) ISO P10のCNMG120408の形状の炭窒化チタン基サーメットを母材として用い、この表面に表10のa1、c1、e1と同じ構造の被覆層を生成し、サンプルa2、c2、e2を作製し、実施例6の条件7、8と同じ切削条件で評価を行った。その結果を表13に示す。比較として、表10のa1と同じ膜構造の被膜を従来の熱CVD法により1000℃でサーメット母材に被覆したサンプルi2を評価した結果を同時に示す。なお、これらの膜の膜厚、塩素量、配向性は表10、11の結果と同じであったが、いずれのサンプルにも切り刃稜線部に $\eta$ 相は見られなかった\*

\*た(i2のサンプルのみ、被覆層中にバインダーのNiに起因すると思われる金属相の析出が若干見られた)。これらの結果から、比較品i2では内層、第1層の塩素量が多いことから膜自身の耐摩耗性の不足および膜の剝離が、また、第1層の配向性が本発明の範囲からはずれていることから被覆層中での膜の破壊が生じている。これに対し、本発明品のa2、c2、e2では耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性ともに優れた結果となっていることがわかる。

【0060】

【表13】

サン プル	切削条件7	切削条件8		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剝離の 有無	膜中破壊
a2	0.165	0.180	なし	なし
c2	0.168	0.175	なし	なし
e2	0.169	0.169	なし	なし
i2	0.240	欠 け	あり(多)	あり(多)

【0061】(実施例8) CNMG120408の形状の窒化珪素系セラミックスを母材として用い、この表面に表10のa1、c1、e1と同じ構造の被覆層を生成し、サンプルa3、c3、e3を作製し、下に示す切削条件9、10で評価を行った。その結果を表5に示す。

比較として、表10のa1と同じ膜構造の被膜を従来の熱CVD法により1000℃で窒化珪素系セラミック母材に被覆したサンプルi3を評価した結果を同時に示す。なお、これらの膜の塩素量、配向性は表10、11の結果と同じであったが、いずれのサンプルにも切り刃

稜線部に $\eta$ 相は見られなかった。また、膜厚についてはi3の第1層の炭窒化チタンの厚みのみ $6\mu\text{m}$ であったが、それ以外は表10の結果と同じであった。これらの結果から、比較品i3では内層、第1層の塩素量が多いことから膜自身の耐摩耗性の不足および膜の剥離が、また、第1層の配向性が本発明の範囲からはずれていること

#### 切削条件9

被削材：FC25

切削速度：500m/min

切り込み：1.5mm

切削油：なし

#### 切削条件10

被削材：FC25

切削速度：400m/min

切り込み：1.5mm

切削時間：1pass=10秒で300回繰返し

切削油：なし

【0063】

【表14】

サンプル	切削条件9	切削条件10		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剥離の 有無	膜中破壊
a3	0.250	0.264	なし	なし
c3	0.265	0.256	なし	なし
e3	0.234	0.245	なし	なし
i3	0.386	剥離→欠け	あり(多)	あり(多)

【0064】(実施例9) CNMG120408の形状の酸化アルミニウム基セラミックスを母材として用い、この表面に表10のa1、c1、e1と同じ構造の被覆層を生成し、サンプルa4、c4、e4を作製し、実施例8の切削条件9、10と同じ切削条件で評価を行った。その結果を表15に示す。比較として、表10のa1と同じ膜構造の被膜を従来の熱CVD法により1000℃で酸化アルミニウム基セラミック母材に被覆したサンプルi4を評価した結果を同時に示す。なお、これらの膜の塩素量、配向性は表10、11の結果と同じであったが、いずれのサンプルにも切り刃稜線部に $\eta$ 相は見られなかった。また、膜厚についてはi4の第1層の炭

窒化チタンの厚みのみ $6\mu\text{m}$ であったが、それ以外は表10の結果と同じであった。これらの結果から、比較品i4では内層、第1層の塩素量が多いことから膜自身の耐摩耗性の不足からの先端落ちおよび膜の剥離が、また、第1層の配向性が本発明の範囲からはずれていることから被覆層中での膜の破壊が生じている。これに対し、本発明品のa3、c3、e3では耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性ともに優れる結果となっていることがわかる。

【0062】

送り：0.25mm/rev

切削時間：30分

送り：0.3mm/rev

窒化チタンの厚みのみ $6\mu\text{m}$ であったが、それ以外は表10の結果と同じであった。これらの結果から、比較品i4では内層、第1層の塩素量が多いことから膜自身の耐摩耗性の不足からの先端落ちおよび膜の剥離が、また、第1層の配向性が本発明の範囲からはずれていることから被覆層中での膜の破壊が生じている。これに対し、本発明品のa4、c4、e4では耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性ともに優れる結果となっていることがわかる。

【0065】

【表15】

サ ン プ ル	切削条件 9	切削条件 10		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剥離の 有無	膜中破壊
a 4	0.150	0.165	なし	なし
c 4	0.162	0.159	なし	なし
e 4	0.149	0.155	なし	なし
i 4	先端落ち	欠け	あり(多)	あり(多)

【0066】(実施例10) ISO P30 CNMG 120408の形状の炭化タングステン基超硬合金を母材とし、その表面に実施例6と同じガス条件で1000℃において被覆を行うことにより表16に示すような厚膜の膜構造の本発明品のサンプルj1~j11を作製した。また、被覆後サンプルj1に鉄粉を用いたショットピーニング処理を施し、被覆層中の引張残留応力をゼロまで低減させたサンプルj2も同時に作製した。また、比較のために膜厚が本発明の範囲を越えている比較品m、n、および第1層の炭窒化チタンをCとN<sub>2</sub>を炭窒素源とした従来の熱CVD法で1000℃で本発明品と同じ厚みに被覆した比較品oを表中に同時に示した。これらのサンプルの膜中の塩素量、第1層の炭窒化チタンの配向性及び切り刃稜線部における $\eta$ 相析出厚みを表1\*

#### 切削条件11

被削材: SCM415 (HB=210)

切削速度: 500m/min

切り込み: 1.5mm

切削油: 水溶性

#### 切削条件12

被削材: SCM415 (HB=180)

切削速度: 600m/min

切り込み: 1.5mm

切削時間: 1pass=10秒で150回繰り返し

切削油: 水溶性

\*7に示す。これらのサンプルを用い、下に示す切削条件11、12で加工を行った結果を表18に示す。この結果から比較サンプルmでは第1層の炭窒化チタンの膜厚が厚く、配向性が本発明品の範囲を越えていることから被覆層中での剥離が発生し、摩耗が進行していることがわかる。また、比較サンプルnでは全体膜厚が本発明品の範囲を越えていることから被覆層中での破壊が多くなっていることがわかる。また、従来の熱CVD法による比較サンプルoは全く使用に耐えないことがわかる。なお、本発明品のj1とj2との比較から、このような厚膜の領域では被覆後に残留応力を除去する処理を行うことが耐剥離性、耐膜中破壊性の向上に効果があることがわかる。

【0067】

送り: 0.20mm/rev

切削時間: 30分

送り: 0.15mm/rev

【0068】

【表16】

サンプル	膜構造と各層の膜厚 (μm)		母材と接するTiCN膜厚 (μm)	被覆層全膜厚 (μm)
	外層	内層		
j 1	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0 25 50	/TiCN/母材 20	20.0	100
k 1	TiN/TiC /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0 3.0 60	/TiBCN/TiC/TiCN/母材 0.5 10 20	20.0	98.5
l 1	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 85.0	/TiBCN/TiCN/母材 0.5 10.0	10.0	96.0
m	TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0 3.0	/TiCN/TiC/TiCN/母材 1.0 3.0 25	25.0	34.0
n	TiN/ZrO <sub>2</sub> 5.0 80.0	/TiBCN/TiCN/母材 1.0 20.0	20.0	106
o	TiN/TiCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0 25 50	/TiCN/母材 10.0	20.0	90

m~o は比較品

【0069】

【表17】

サンプル	母材に接するTiCNの塩素量平均 (at%)	内層塩素量 (at%)	母材に接するTiCNのI(311)/I(220)		切り刃被覆部の相厚み (μm)
			0~3 μm	~20 μm	
j 1	0.01	0.01	1.0	6.0	1.0
k 1	0.01	0.03	1.0	6.0	1.0
l 1	0.01	0.01	1.0	2.0	1.0
m	0.01	0.03	1.0	7.0	1.0
n	0.01	0.01	1.0	6.0	1.0
o	0.10	0.10	0.6	0.3	4.0

【0070】

【表18】

サンプル	切削条件1 1	切削条件1 2		
	逃げ面平均摩耗量(mm)	逃げ面平均摩耗量(mm)	被覆層剥離の有無	膜中破壊
j 1	0.144	0.150	極少	極少
k 1	0.155	0.162	極少	極少
l 1	0.135	0.142	極少	極少
j 2	0.145	0.149	なし	なし
m	0.160	0.270	あり(多)	極少
n	0.145	0.245	極少	あり(多)
o	2分で欠損	10pass欠損	非常に多い	非常に多い

【0071】(実施例11) ISO P20 CNMG 120408の形状の炭化タングステン基超硬合金を母材として用い、この表面にTiN(0.5μm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2.0μm)/TiBCN(0.5μm)/TiC(3μm)/TiCN(6μm)/母材からなる構造(上層のTiNとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が外層)の被覆層を生成したサンプルX1~X5、及びTiN(0.5μm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2.0μm)/TiBCN(0.5μm)/TiC(3μm)/TiCN(6μm)/TiN(0.5μm)/母材からなる構造(上層のTiNとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が外層)の被覆層を形成したサンプルY1~Y5を作製した。ここでY1~Y5の母材に接するTiNの生成は、900℃で四塩化チタン1%、窒素(N<sub>2</sub>)50%、水素(H<sub>2</sub>)残りの混合ガス気流中で行った。また、X1~X5及びY1~Y5における内層の炭窒化チタンの生成はそれぞれ番号順に800、850、900、940及び1050℃の温度で、四塩化チタンを4%、N<sub>2</sub>を26~60%とし、アセトニトリルを0.4~1%に変化させ、残りをH<sub>2</sub>とした混合ガス\*

#### 切削条件13

被削材: SCM435 (HB=230)

切削速度: 160m/min

切り込み: 1.5mm

切削油: 水溶性

#### 切削条件14

被削材: SCM415 (HB=140)

切削速度: 350m/min

切り込み: 1.5mm

切削時間: 1 pass = 10秒で500回繰り返す

切削油: 水溶性

【0073】

\*気流中で行った。被覆層の厚みは、保持時間を変えることにより前記の膜厚に調整した。なお、内層のTiCN及びTiN中の平均塩素量はX1~X4及びY1~Y4で0.1~0.15%であり、X5とY5については0.05%以下であった。これらの本発明品の膜中の配向性を表19に示す。さらに、同一膜構造でTiCNの生成条件をアセトニトリル0.1%、790℃、N<sub>2</sub>を0%とし、他は前記と同じ条件で作製した比較サンプルZ1(X1~X5と同一膜構造)及びZ2(Y1~Y5と同一膜構造)の膜の配向性も表19に示した。なお、Z1及びZ2ともTiCN及びTiN中の塩素量は0.2%を超えていた。これらのサンプルを用いて切削条件13、14に示す条件で加工した結果を表20に示す。この結果から本発明品のX1~X5及びY1~Y5はZ1及びZ2に比べ、耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性のバランスが大きく向上しており、本発明の範囲内に配向を制御した効果が明らかである。

【0072】

送り: 0.35mm/rev  
切削時間: 30分

送り: 0.35mm/rev

【表19】

サン プル	母材に接するTiCNの I(hk1)/I(220)		母材に接するTiCNの I(311)/I(220)		母材に接するTiCNの I(111)/I(220)		母材に接するTiCNの [I(311)+I(111)]/I(220)	
	0~3 $\mu\text{m}$	0~6 $\mu\text{m}$	0~3 $\mu\text{m}$	0~6 $\mu\text{m}$	0~3 $\mu\text{m}$	0~6 $\mu\text{m}$	0~3 $\mu\text{m}$	0~6 $\mu\text{m}$
X1	2.5	2.5	0.3	0.3	0.8	0.8	1.1	1.1
X2	3.3	3.8	0.5	0.5	0.8	0.8	1.3	1.3
X3	4.0	5.0	0.4	0.4	1.0	1.0	1.4	1.4
X4	3.5	3.8	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0
X5	7.0	8.5	0.4	0.4	0.9	0.9	1.3	1.3
Y1	2.5	2.5	0.3	0.4	0.8	0.9	1.1	1.3
Y2	3.3	3.8	0.5	0.5	0.8	0.9	1.3	1.4
Y3	4.0	5.0	0.3	0.4	1.0	1.0	1.3	1.4
Y4	3.5	3.8	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0
Y5	7.0	8.5	0.3	0.4	0.8	0.9	1.1	1.3
Z1	2.0	2.3	0.2	0.2	0.7	0.8	0.9	1.0
Z2	1.8	2.2	0.2	0.3	0.6	0.8	0.8	1.1

【0074】

【表20】

サン プル	切削条件13	切削条件14		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剥離の 有無	膜中破壊
X1	0.225	0.185	あり(少)	なし
X2	0.230	0.188	あり(少)	なし
X3	0.226	0.179	あり(少)	なし
X4	0.213	0.180	なし	なし
X5	0.215	0.182	なし	なし
Y1	0.228	0.188	あり(少)	なし
Y2	0.226	0.186	あり(少)	なし
Y3	0.220	0.190	あり(少)	なし
Y4	0.213	0.179	なし	なし
Y5	0.220	0.169	なし	なし
Z1	0.250	0.280	あり(多)	あり(多)
Z2	0.258	0.310	あり(多)	あり(多)

【0075】(実施例12) ISO P10のCNMG 120408の形状の炭窒化チタン基サーメットを母材として用い、この表面に表19のX1、X4、Y1、Y4(以上本発明品)とZ1、Z2と同条件で同構造の被覆層を生成させ、サンプルX6、X7、Y6、Y7、Z3、Z4を作製し、実施例11の切削条件13、14と

同じ条件で切り込みのみ0.5mmに変更した切削条件13'、14'で評価した。その結果を表21に示す。なお、被覆層の配向及び膜中の塩素量は、実施例11のサンプルと同じであった。この結果、本発明品では従来品に比べ、耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性のバランスが向上していることがわかる。



【0076】

【表21】

サン プル	切削条件13'	切削条件14'		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剝離の 有無	膜中破壊
X6	0.195	0.172	あり(少)	なし
X7	0.183	0.175	なし	なし
Y6	0.200	0.175	あり(少)	なし
Y7	0.202	0.179	なし	なし
Z3	0.223	0.235	あり(多)	あり(多)
Z4	0.241	0.260	あり(多)	あり(多)

【0077】(実施例13) CNMG120408の形状の窒化珪素系セラミックスを母材として用い、この表面に表19のX1、X4、Y1、Y4(以上本発明品)とZ1、Z2と同条件で同構造の被覆層を生成させ、サンプルX8、X9、Y8、Y9、Z5、Z6を作製し、20切削条件15、16で評価した。その結果を表22に示\*

## 切削条件15

被削材: FC25

切削速度: 600m/min

切り込み: 1mm

切削油: なし

## 切削条件16

被削材: FC25

切削速度: 300m/min

切り込み: 1.5mm

切削時間: 1pass=5秒で500回繰り返す

切削油: なし

\*す。なお、被覆層の配向及び膜中の塩素量は、実施例11のサンプルと同じであった。この結果、本発明品では従来品に比べ、耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性のバランスが向上していることがわかる。

【0078】

【0079】

【表22】

サン プル	切削条件15	切削条件16		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剝離の 有無	膜中破壊
X8	0.250	0.188	あり(少)	なし
X9	0.236	0.185	なし	なし
Y8	0.251	0.199	あり(少)	なし
Y9	0.244	0.191	なし	なし
Z5	0.289	0.255	あり(多)	あり(多)
Z6	0.293	0.249	あり(多)	あり(多)

【0080】(実施例14) SNMN120408の形状のウィスカ入りアルミナ基セラミックスを母材として用い、この表面に表19のX1、X4、Y1、Y4

50

(以上本発明品)とZ1、Z2と同条件で同構造の被覆層を生成させ、サンプルX10、X11、Y10、Y11、Z7、Z8を作製し、切削条件17、18で評価し

た。その結果を表23に示す。なお、被覆層の配向及び膜中の塩素量は、実施例11のサンプルと同じであった。この結果、本発明品では従来品に比べ、耐摩耗性、\*

\*耐剥離性、耐膜中破壊性のバランスが向上していることがわかる。

【0081】

切削条件17

被削材：FCD70

切削速度：350m/min

切り込み：1mm

切削油：なし

送り：0.30mm/rev

切削時間：30分

切削条件18

被削材：FCD70

切削速度：250m/min

切り込み：1.5mm

切削時間：1pass=5秒で500回繰り返し

切削油：なし

送り：0.30mm/rev

【0082】

【表23】

サンプル	切削条件17	切削条件18		
	逃げ面平均摩耗量(mm)	逃げ面平均摩耗量(mm)	被覆層剥離の有無	膜中破壊
X10	0.270	0.225	あり(少)	なし
X11	0.255	0.211	なし	なし
Y10	0.268	0.239	あり(少)	なし
Y11	0.249	0.225	なし	なし
Z7	0.350	0.292	あり(多)	あり(多)
Z8	0.366	0.296	あり(多)	あり(多)

【0083】(実施例15) ISO P30のCNMG 120408の形状の炭化タングステン基超硬合金を母材として用い、この表面にTiN(0.5μm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.0μm)/TiBCN(0.5μm)/TiCN(20μm)/母材からなる構造(上層のTiNとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が外層)の被覆層を生成したサンプルX12~X13、及びTiN(0.5μm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2.0μm)/TiBCN(0.5μm)/TiCN(20μm)/TiN(0.5μm)/母材からなる構造(上層のTiNとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が外層)の被覆層を形成したサンプルY12~Y13を作製した。ここでY12~Y13の母材に接するTiNの生成は、750℃で四塩化チタン1%、窒素(N<sub>2</sub>)45%、アンモニア(NH<sub>3</sub>)5%、水素(H<sub>2</sub>)残りの混合ガス気流中で行った。また、X12~X13及びY12~Y13における内層の炭窒化チタンの生成はそれぞれ番号順に800及び950℃の温度で、四塩化チタンを4%、N<sub>2</sub>を26%に固定し、アセトニトリルを0.4~1%に変化させ、残りをH<sub>2</sub>とした混合ガス気流中で行った。被覆

切削条件19

被削材：SCM415(HB=200)

層の厚みは、保持時間を変えることにより前記の膜厚に調整した。なお、内層のTiCN及びTiN中の平均塩素量はX12及びY12で0.1~0.15%であり、X13とY13についてはTiCN及びTiN中の平均及び内層中の平均とも0.05%以下であった。これらの本発明品の膜中の配向性を表24に示す。さらに、同一膜構造でTiCNの生成条件をメタン(CH<sub>4</sub>)10%、窒素(N<sub>2</sub>)5%、四塩化チタン1%、残り水素(H<sub>2</sub>)のガス気流中で1000℃で作製した比較サンプルZ9(X6と同一膜構造)及びZ10(Y6と同一膜構造)の膜の配向性も表24に同時に示した。これらのサンプルを用いて切削条件19、20に示す条件で加工した結果を表25に示す。この結果から本発明品のX12~X13及びY12~Y13はZ9及びZ10に比べ、耐摩耗性、耐剥離性、耐膜中破壊性のバランスが大きく向上しており、本発明の範囲内に配向を制御した効果が明らかである。

【0084】

49

50

切削速度: 150m/min

送り: 0.35mm/rev

切り込み: 1.5mm

切削時間: 30分

切削油: 水溶性

## 切削条件20

被削材: SCM415 (HB=140)

切削速度: 300m/min

送り: 0.35mm/rev

切り込み: 1.5mm

切削時間: 1pass=5秒で1000回繰り返し

切削油: 水溶性

【0085】

10 【表24】

サンプル	母材に接するTiCNの I(hkl)/I(220)		母材に接するTiCNの I(311)/I(220)		母材に接するTiCNの I(111)/I(220)		母材に接するTiCNの [I(311)+I(111)]/I(220)	
	0~3 $\mu\text{m}$	0~20 $\mu\text{m}$	0~3 $\mu\text{m}$	0~20 $\mu\text{m}$	0~3 $\mu\text{m}$	0~20 $\mu\text{m}$	0~3 $\mu\text{m}$	0~20 $\mu\text{m}$
X12	7.0	15.0	1.5	6.0	4.0	8.0	5.5	14.0
X13	7.0	15.0	1.5	5.5	3.5	8.0	5.0	13.5
Y12	7.0	15.0	1.0	6.0	3.0	8.0	4.0	14.0
Y13	7.0	15.0	1.0	5.4	2.8	7.5	3.8	12.9
Z9	2.0	2.4	0.2	0.3	0.1	0.3	0.3	0.6
Z10	1.8	2.0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4

【0086】

【表25】

サンプル	切削条件19	切削条件20		
	逃げ面平均 摩耗量(mm)	逃げ面平均 摩耗量(mm)	被覆層剥離の 有無	膜中破壊
X12	0.236	0.184	あり(少)	なし
X13	0.215	0.172	なし	なし
Y12	0.244	0.190	あり(少)	なし
Y13	0.220	0.177	なし	なし
Z9	0.256	0.290	あり(多)	あり(多)
Z10	0.245	0.266	あり(多)	あり(多)

【0087】

【発明の効果】本発明の被覆切削工具は、従来の被覆切削工具に比較し、被覆膜自体の耐摩耗性が高く、被覆膜と母材との接着が強固で切削時の耐剥離性が優れている。また、従来品では被覆層の厚みは10~15 $\mu\text{m}$ 程

度であったのに対し、被覆層の厚みを100 $\mu\text{m}$ 程度まで厚くすることが可能となった。さらに、本発明の製造法によれば、前記のような優れた特性を有する切削工具を容易に製造することができる。